

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	いまざき ゆうすけ 今 崎 雄 介
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
(学位論文題目) Studies on Ruthenium-Catalyzed Reactions of Aryl and Alkenyl Triflates with Heteroatom Nucleophiles (ルテニウム触媒を用いたアリールおよびアルケニルトリフレートとヘテロ原子求核剤の反応についての研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 林 民生 教授 大須賀 篤弘 教授 丸岡 啓二 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士 (理学)	氏名	今崎 雄介
論文題目	Studies on Ruthenium-Catalyzed Reactions of Aryl and Alkenyl Triflates with Heteroatom Nucleophiles (ルテニウム触媒を用いたアリーールおよびアルケニルトリフレートとヘテロ原子求核剤の反応についての研究)		
(論文内容の要旨)			
遷移金属触媒を用いた sp^2 炭素求電子剤を用いる反応, 特にパラジウム触媒を用いたカップリング反応や, 炭素-ヘテロ原子結合形成反応は有機合成に不可欠な反応である. パラジウム触媒は二電子の酸化還元を起こしやすく, 二価の錯体が多様な反応性を示すという, sp^2 炭素求電子剤の反応に適した性質を持つことから幅広くそのような反応に用いられてきた. 一方, ルテニウム触媒は C-C 不飽和結合や C-H 結合には幅広く用いられているが, sp^2 炭素求電子剤を用いた反応の報告例は少なく, 特にヘテロ原子求核剤との反応は全く知られていなかった. それに対し, 申請者は電子豊富なルテニウム錯体がアルケニルトリフレートをパラジウム錯体などで知られている典型的な酸化的付加とは異なる形式で活性化し, 炭素-ヘテロ原子結合の形成が可能であることを見出した. ハロゲン化アルケニルは遷移金属触媒反応において求電子剤として用いることができるだけでなく, アルケニルリチウムや Grignard 反応剤などの強い求核剤やアルケニルラジカルの前駆体にもなる有用な合成中間体である. しかしその合成法は限られており, 比較的複雑な構造をもつハロゲン化アルケニルを位置選択的に合成するためには, カルボニル化合物から容易に合成可能なアルケニルトリフレートを, パラジウム触媒を用いて一度アルケニル金属種へと変換した後に再酸化する手法が用いられてきた. これに対し申請者は, 低原子価のルテニウム錯体を用いることでアルケニルトリフレートとハロゲン化リチウムから直接ハロゲン化アルケニルを合成できることを見つけた. さらに, 他のヘテロ原子求核剤との反応についても検討し, ジスルフィドと亜鉛から調製可能な亜鉛チオラートを求核剤として用いることで, アルケニルトリフレートをアルケニルスルフィドへと変換可能であることも見つけた. また, 低原子価のルテニウム触媒を用いた反応においてはアリールトリフレートの変換は不可能であったが, これは π 結合の切断を伴うような機構で反応が進行しているためであると考えられる. そこで, 別のアプローチとして, パラジウム触媒などで知られるような典型的な酸化的付加, 還元的脱離によってアリールトリフレートをハロゲン化アルケニルへと変換できないかと考え, 電子豊富な二価のルテニウム錯体の性質に着目した. その結果, $Cp^*Ru(II)$ 錯体を触媒として用いることでアリールトリフレートをハロゲン化アリーールへと変換できることも見つけた. さらに, $Cp^*Ru(II)$ 錯体はアルケニル求電子剤に対し非常に高い活性を示し, アルケニルトリフレートやホスフェートなども室温でハロゲン化アルケニルへと変換可能であることも見つけた. また, 基質の反応性等を詳細に比較することにより, アリールトリフレートの場合には期待通り η^1-アリーールルテニウム錯体を経て反応が進行しているのに対し, アルケニルトリフレートの場合には 1-ルテナシクロプロペン, または η^2-アルケニルルテニウム錯体を経て反応が進行している可能性が高いことがわかった. 特にアルケニル求電子剤をそのような形で活性化するような遷移金属触媒反応は例がなく, ルテニウム錯体の新しい性質を見出した意義は大きいと考えられる.			

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、低原子価のルテニウム触媒を用いることでアルケニルトリフラートをハロゲン化アルケニルへと変換する反応を見つけている。遷移金属触媒を用いた sp^2 炭素求電子剤の反応は非常に有用であり、パラジウム触媒をはじめとする様々な遷移金属を用いた反応が研究されてきた。そのため、すでに幅広い求核剤を用いた反応が達成されているが、遷移金属触媒を用いた炭素-ハロゲン結合の形成は例が少なく、中でもアリールおよびアルケニルトリフラートをハロゲン化物へと変換するという反応は過去に達成された例はなかった。申請者はそのような反応の開発に、今まで sp^2 炭素求電子剤の反応にあまり用られてこなかったルテニウム触媒の新しい性質を見出すことによって成功している。この反応は入手容易な化合物ばかりを用いており、収率も非常に高いことから実用的な価値が高いといえる。さらに、基質の反応性などの情報から、従来の遷移金属触媒による sp^2 炭素求電子剤の反応とは異なり、反応はアルケニルカチオンまたはラジカルのような性質をもつ中間体を経て進行していることも考察している。また、ハロゲン化物イオン以外のヘテロ原子求核剤との反応も検討しており、低原子価のルテニウム触媒が亜鉛チオラートとアルケニルトリフラートの反応にも有効であることも見つけている。この結果から、新しいルテニウム触媒系が他の求核剤との反応にも応用できる可能性が伺える。

さらに、低原子価のルテニウム触媒を用いた反応ではアリールトリフラートの変換を行うことができないという欠点があったが、申請者はその原因や反応機構、ルテニウム錯体の性質などについて深く考察し、新たに $Cp^*Ru(II)$ 錯体を用いることでアリールトリフラートをハロゲン化アリールへと変換可能であることも見出した。また、 $Cp^*Ru(II)$ 錯体はアルケニル求電子剤に対し非常に高い活性を示し、アルケニルスルホナート、ホスフェートを室温でハロゲン化アルケニルへと変換できることも見つけた。そして、基質の反応性などを詳細に比較することによって、アリールトリフラートはパラジウム錯体などで知られているような典型的な酸化的付加によって生成する η^1 -アリールルテニウム錯体を経て反応するのに対し、アルケニル求電子剤の場合には低原子価のルテニウム触媒と同様の機構で反応しており、その反応中間体が 1-ルテナシクロプロペンもしくは η^2 -アルケニルルテニウム錯体である可能性が高いという知見も得ている。特にアルケニル求電子剤の反応形式は遷移金属触媒反応においては例のないものであるため、価値のある発見といえる。

以上のように、申請者はルテニウム触媒を用いた sp^2 炭素求電子剤とヘテロ原子求核剤の反応開発に成功し、アルケニル求電子剤と反応することでルテニウム触媒の新しい性質を見出した。アリールおよびアルケニルトリフラートをハロゲン化物へと直接変換するという有用な反応を開発したことに加え、新しい機構をもつ反応系の発見は有用な新規反応開発への発展が期待できる点からも、その業績は高く評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 1 月 17 日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降